Isomerieerscheinungen bei sekundären Hydrazonen von Ketonen, insbesondere Phenacylaminen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Brecht

aus Regensburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 1936.

Buchdruckerei Robert Windsheimer, Erlangen-Bruck.
1937

1937/61

Referent: Geheimrat Prof. Dr. M. Buſch
Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Theoretiſcher Teil 5

II. Praktiſcher Teil 20

A. Verſuche zur Darſtellung primärer Phenacyl-p-toluidinhydrazone mit:

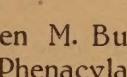
1. 3-Pyridylhydrazin 20
2. p-Nitrophenylhydrazin 22
3. 2,4-Dinitrophenylhydrazin 23

B. Verſuche zur Darſtellung ſekundärer Phenacyl-p-toluidinhydrazone mit:

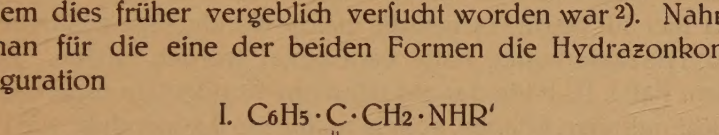
1. N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin 24
2. N-Benzyl-p-nitrophenylhydrazin 29
3. N-Methyl-m-nitrophenylhydrazin 31
4. N-Methyl-p-hydrazinobenzoeſäure 33
5. N-Methyl-p-hydrazinobenzoeſäureäthyleſter . . . 35
6. p-Nitrobenzyl-phenylhydrazin 36
7. p-Bromphenyl-N-Methylhydrazin 37
8. N-Methyl-p-hydrazinoſulfoſäure 38
9. N-Methyl-p-Cyanphenylhydrazin 39
10. Kondenſationsverſuche des N-Methyl-p-nitrophenylhydrazins mit anderen Ketonen:
    a) m-Nitroacetophenon 42
    b) Desoxybenzoin 43
    c) Benzoin 44
    d) Anilidobenzoin 45
    e) m-Nitrophenacyl-p-toluidin 47

Theoretiſcher Teil.

Im Jahre 1924 konnten M. Buſch und Mitarbeiter [1]) iſomere Hydrazone der Phenacylamine darſtellen, nachdem dies früher vergeblich verſucht worden war [2]). Nahm man für die eine der beiden Formen die Hydrazonkonfiguration

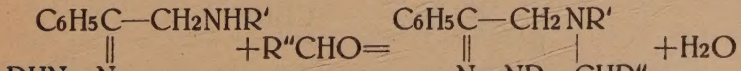


an, ſo ſtanden hinſichtlich der Struktur der Iſomeren folgende drei theoretiſch mögliche Formen offen:



Formel II würde dem Stereoiſomeren im Sinne der Hantzſch-Werner'ſchen Theorie entſprechen. Doch waren auch die Strukturbilder III und IV in Betracht zu ziehen, da einerſeits häufig ein Wandern eines Methylenwaſſerſtoffs zu beobachten iſt und andererſeits Hydrazone durch Kupplung einer Methylengruppe mit Diazoniumſalzen entſtehen können. Das verſchiedene Verhalten der beiden iſomeren Hydrazone gegenüber Aldehyden führte zur Klärung der Verhältniſſe.

Die höher ſchmelzende Form reagiert glatt mit Aldehyden unter Waſſerabſpaltung, wobei ein Triazinderivat reſultiert:

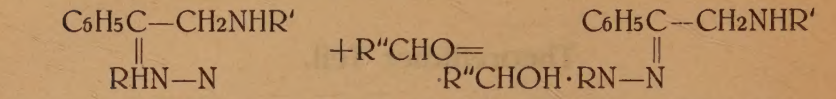


---

1) Buſch, Friedenberger, Tiſchbein B 57, II, 1783.

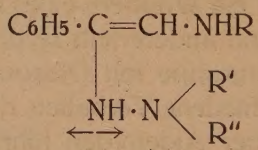
2) Buſch, Hefele, J. pr. Ch. 83, 425.

Die niedrigſchmelzende Form dagegen liefert ein aldolähnliches Anlagerungsprodukt:

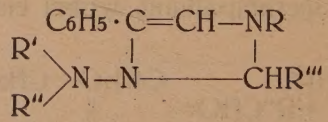


das ſich leicht wieder in ſeine Beſtandteile aufſpalten läßt. Somit war eine Desmotropie im Sinne I, III nicht möglich, da hier für beide Formen die gleiche Kondenſationsfähigkeit zu Triazinderivaten hätte beobachtet werden müſſen. Bei dem Fall I, IV hätte das aldolähnliche Kondenſationsprodukt nicht auftreten können, zudem mußte ein Azoprodukt wie IV für nascierenden Waſſerſtoff empfänglich ſein. Da aber keines der Iſomeren ſich hydrieren ließ, ſo blieb ſchließlich nur Steroiſomerie im Sinne I, II übrig. Ganz abgeſehen von den oben angeführten Reaktionen, die für eine Entſcheidung im Sinne der Hantzſch-Wernerſchen Theorie maßgebend ſind, iſt die Stabilität der beiden Iſomeren ſo groß, daß Desmotropie ſchon aus dieſem Grunde nicht in Frage kommen kann.

Seine endgültige Beſtätigung fand dieſer Beweis, als es im Jahre 1931 [1]) gelang, ſekundäre iſomere Hydrazone der Phenacylaminreihe herzuſtellen. Beide Formen waren mit Aldehyden nicht mehr in Reaktion zu bringen. Eine Verbindung vom Typus:



hätte aber mit Aldehyden unter Bildung eines Glyoxalinringes reagieren müſſen:



oder unter Addition des Aldehyds (ſiehe oben).

1) Buſch, Küſpert, Weſely B 64, 1589.

Somit dürfte auch bei den sekundären Hydrazonen kein Zweifel an ihrer Hydrazonnatur bestehen.

Bei den Versuchen, sekundäre Hydrazone von Phenacylaminen zu gewinnen, wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, daß außer den beiden Isomeren noch eine dritte Form auftrat. Alle drei Formen unterschieden sich im Bezug auf Farbe, Löslichkeit, Kristallform und Schmelzpunkt von einander. Zwei davon waren die normalen Isomeren [n- und h-Form], während die dritte Form eine bimolekulare Verbindung darstellte, aus je einem Molekül der Stereoisomeren, also racematähnlich, aufgebaut. Aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit kryställisierte letztere oft neben den Isomeren aus und konnte unbeschadet aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln [Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther] umkryställisiert werden. Löste man sie jedoch in Chloroform und gab Alkohol zu, so zerfiel sie bei langsamem Verdunsten des Chloroforms in ihre beiden Komponenten; die beiden — monomolekularen — Stereoisomeren kryställisierten infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit nacheinander aus. Die Ursache der spaltenden Wirkung des Chloroform-Alkohol-Gemisches ist darin zu erblicken, daß die Löslichkeit der Isomeren in diesem Solvens einen merklichen Unterschied aufweist. Ebenso leicht wie die Zerlegung des Racemats gelang auch dessen Aufbau. Löste man gleiche Gewichtsteile der Antipoden in Benzol und gab dann Petroläther bis zur Trübung zu, so fiel das Racemat an. Obgleich eine optische Aktivität der n- und h-Form nicht besteht, liegt doch eine auffallende Ähnlichkeit mit Racematen optisch aktiver Verbindungen vor, zumal auch darin, daß diese bimolekularen Hydrazone in Lösung nur monomolekular vorhanden.

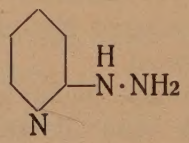
Die schöne und schnelle Methode[1]) zum Nachweis der Racemisierungsfähigkeit von Isomeren wurde von E. Schmidt[2]) angewandt. Sie besteht darin, daß man die n- und h-Form im Gewichtsverhältnis 9:1, 8:2, 7:3 usw. mischt und die entsprechenden Schmelzpunkte feststellt. Auf

1) Freudenberg, Stereochemie, S. 558.
2) E. Schmidt, Dissertation Erlangen 1934.

dieſe Weiſe gelangt man zu einem Schmelzpunktsdiagramm, das bei Eintritt von Racemiſierung bei dem Miſchungsverhältnis 5:5 ein deutliches Maximum aufweiſt, während zwiſchen dieſem und den reinen Schmelzpunkten zwei Eutektika auftreten. Das Racemat ſchmilzt dabei höher als die reinen Komponenten [Fig. A], doch muß auch mit der Möglichkeit eines niedrigeren Schmelzpunktes gerechnet werden [Figur B], wie er bei Racematen optiſch aktiver Verbindungen vielfach beobachtet wurde[1]). Ausſchlaggebend für die Möglichkeit der Racemiſierung iſt aber immer ein Maximum im Schmelzpunktsdiagramm beim Miſchungsverhältnis 1:1.

An Hand der zahlreichen Verſuche, die zur Herſtellung ſekundärer Hydrazone der Phenacylaminreihe gemacht wurden, iſt eindeutig die geringe Bildungstendenz feſtzuſtellen. Mehrſtündiges Erhitzen auf dem Waſſerbad, Zuſammenſchmelzen der Komponenten, auch das geſchloſſene Rohr wurden zur Erzwingung der Reaktion benützt. Dieſe Bedingungen ſind nun ſowohl für das empfindliche Phenacylamin, wie für die Gewinnung iſomerer Hydrazone ſehr ungünſtig. Es mußten alſo vor allem die Bedingungen gefunden werden, die die Kondenſationsfähigkeit heben; zu dem Zwecke ſtudierte ich den Einfluß elektropoſitiver und elektronegativer Subſtituenten im Benzolkern des Hydrazins. Als Keton verwendete ich in faſt allen Fällen das Phenacyl-p-toluidin.

Zunächſt wurden Verſuche mit dem primären 3-Pyridylhydrazin unternommen.



Seine Darſtellung erfolgte nach einer Veröffentlichung von Binz[2]). Seine Verwendung erſchien allerdings ſchon von Anfang an als nicht gerade ausſichtsreich. Wie aus der

1) Freudenberg „Stereochemie“ S. 559.
2) B. 68. I, 320.

Fig. A

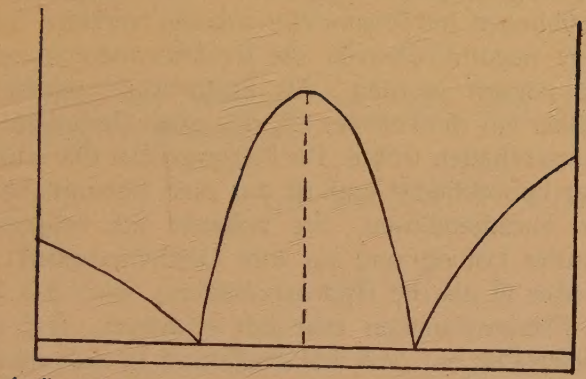
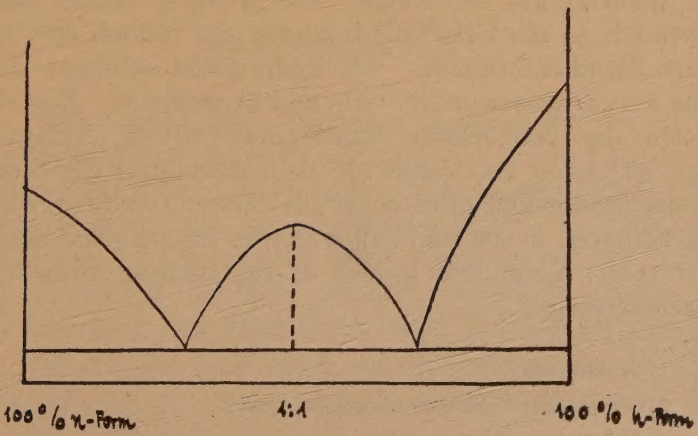


Fig. B.



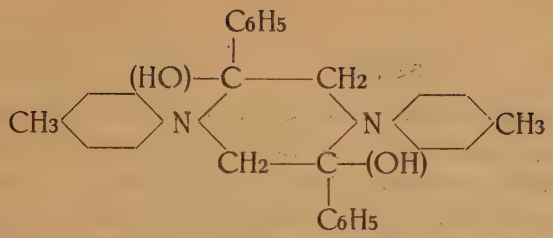
Literatur ersichtlich, hatte Binz[1]) bereits Kondensationsversuche mit Acetophenon, Propionaldehyd und Brenztraubensäure gemacht und dabei erst nach stundenlangem Erhitzen die Bildung der entsprechenden Hydrazone erzielen können. Isomere wurden in keinem der drei Fälle aufgefunden. Meine Bemühungen mit Phenacyl-p-toluidin verliefen samt und sonders negativ, obwohl die Reaktionsbedingungen weitgehend variiert wurden. Als Endprodukt resultierte in allen Fällen ein dunkelrotes Öl, das allen Versuchen, es kristallisiert zu erhalten, trotzte. Die Bildung dieser Öle wurde schon früher beobachtet[2]) und ist auf eine Nebenreaktion des Ketons zurückzuführen. Sie vollzieht sich besonders leicht in saurer Lösung und da ihre Geschwindigkeit oft weitaus größer ist als die Hydrazonbildung, wird das Arbeiten mit Phenacylaminen erheblich erschwert. Daß die Bildung dieser Öle mit dem Iminwasserstoff in Zusammenhang zu bringen ist, konnte O. Küspert[3]) nachweisen. Durch den Ersatz des Iminwasserstoffs z. B. durch die Acetylgruppe konnte nämlich die Stabilität des Ketons wesentlich erhöht werden. Über die Bildungsweise dieser lästigen Nebenprodukte gibt eine noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Institut von Fritz Povenz Aufschluß. Darnach wirkt Eisessig von einer bestimmten Konzentration ab spaltend auf das Keton. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich an der CH_2-NHR-Bindung und verläuft über faßbare Zwischenprodukte. Als Endprodukt resultiert dann das jeweils angewandte Amin und Benzoesäure. Das Auftreten der Benzoesäure wurde auch von E. Schmidt [loc. cit.] schon beobachtet. Je nach dem Grad der Säurekonzentration gelingt es, ein kristallisiertes Zwischenprodukt zu isolieren. In meinem Fall waren es schöne gelbe Nadeln $F = 167^0$. Vermutlich kommt es zur Bildung eines Pyridazinderivates.

---

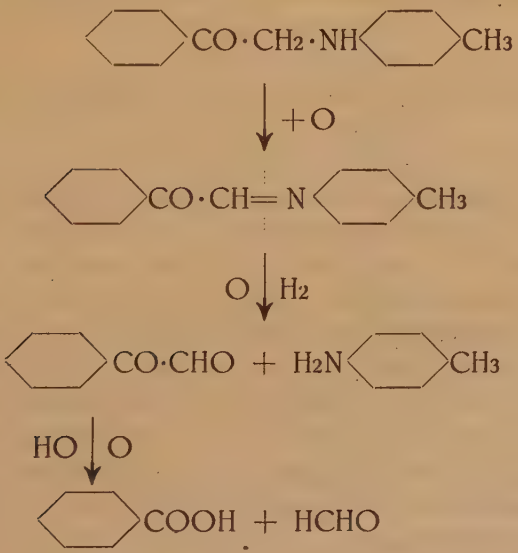
1) A 486, 103.

2) Vergl. Dissert. Schmidt, Erlangen, 1934.

3) Dissertation Erlangen 1929.



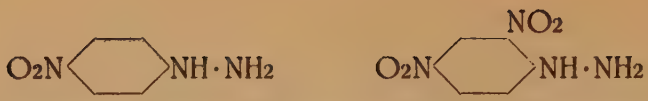
Über die Spaltung des roten Oles gibt Povenz folgende Möglichkeit an:



Der Verſuch das ſekundäre aſymmetriſche Benzyl-m-Pyridylhydrazin durch Einwirkung von einem Mol Benzylchlorid auf 2 Mole m-Pyridylhydrazin herzuſtellen [1]), ſcheiterte ebenfalls an der Reaktionsträgheit des Hydrazins. Nach meinen Erfahrungen wäre allerdings bei den erfolgloſen Arbeiten mit den primären m-Pyridylhydrazin die Verwendung von ſekundärem noch ausſichtsloſer geweſen.

Weit beſſer im Hinblick auf die Kondenſationsfähigkeit erwieſen ſich p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin:

1) Vergl. M. Buſch und Karl Lang, Journ. f. pr. Ch. 144, 291.



Im erſteren Falle war bereits nach zweiſtündigem gelinden Erwärmen (40—50 °) auf dem Waſſerbad die Reaktion beendet, während beim Dinitrophenylhydrazin das Zuſammenſchmelzen der Komponenten zum Ziele führte. In beiden Fällen konnten jeweils die beiden Iſomeren in guter Ausbeute iſoliert werden:

p-Nitrophenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins:

h-Form : F = 273 °

n-Form : F = 153 °

2,4 Dinitrophenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins:

h-Form : F = 203 °

n-Form : F = 187 °

In beiden Fällen wurde Racematbildung nicht beobachtet [1]).

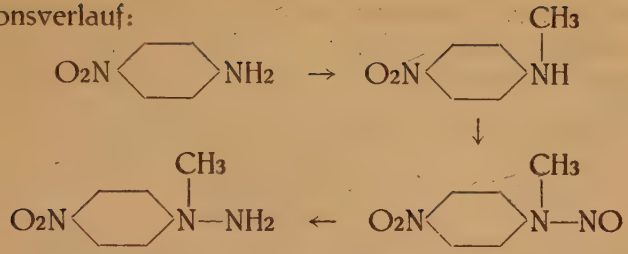
Nachdem die Verwendung von negativen Gruppen als Subſtituenten als erfolgreich angeſehen werden konnte, wandte ich mich im Laufe meiner Arbeiten zunächſt den ſekundären aſymmetriſchen Nitrohydrazinen zu. Das N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin war bereits bekannt und nach Ciuſa und Raſtelli [2]) durch Methylieren des Kaliumſalzes des Nitrophenylhydrazins dargeſtellt worden. Das Verfahren erwies ſich aber als umſtändlich und zudem die Ausbeute (die Verfaſſer machen darüber keine Angaben) durchaus unbefriedigend. Deshalb ſuchte ich nach einem anderen Weg, der mir das gewünſchte Material in kürzerer Zeit und in genügender Ausbeute lieferte. Dabei ging ich vom p-Nitranilin aus, das ich durch methylieren und nitroſieren in das Nitroſo-p-nitromethylanilin überführte [3]). Es handelte ſich nun darum, die Reduktion des Nitroſamins ſo zu leiten, daß nur die Nitroſogruppe, nicht aber die Nitrogruppe angegriffen wurde. Wie im praktiſchen Teil näher ausgeführt, gelang dieſe partielle Reduktion mit Schwefelwaſſerſtoff.

1) Im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen bei primären Hydrazonen.

2) Gaz. chim. ital. 52, II, 127.

3) Ullmann, An. 327, 113.

Reaktionsverlauf:



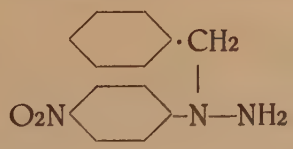
Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin erwies ſich mit dem von den italieniſchen Autoren beſchriebenen Produkt identiſch.

Die Kondenſation des N-Methyl-p-Nitrophenylhydrazins mit Phenacyl-p-toluidin vollzog ſich in Chloroformlösung ohne Zugabe eines Katalyſators bereits in der Kälte. Nach 24stündigem Stehen im verſchloſſenen Kolben konnte ich zwei Formen iſolieren:

h-Form: F = 139°
n-Form: F = 115—116°,

wobei die h-Form nur in ganz geringer Menge erhalten werden konnte. In Benzol-Petroläther-Löſung lagerten ſich die beiden Iſomeren zum Racemat zuſammen: F = 152°. Beim Zuſammenſchmelzen des Hydrazins mit dem Keton fielen alle drei Formeln an, die h-Form wieder in ganz geringer Menge. Auch die Zerlegung des Racemates gelang mittels Chloroform-Alkohol.

Weniger günſtig geſtaltete ſich die Anwendung des N-Benzyl-p-nitrophenylhydrazins:

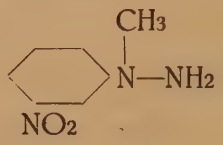


Seine Darſtellung erfolgte analog den obigen Angaben und das erhaltene Hydrazin ſtimmte mit dem von Ciusa und Rastelli[1]) überein. Die Verſuche in der Kälte zu kondenſieren ſcheiterten, auch nach Zugabe von einigen Tropfen Eiseſſig oder alkoholiſcher Salzſäure. Erſt ein

1) Gaz. chim. ital. 54, 72—78.

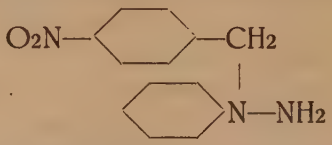
zweiſtündiges Erwärmen auf dem Waſſerbad führte zu dem gewünſchten Erfolg. Leider erhielt ich hier ſtets nur eine Form [F = 136°].

Verſuche mit m-Nitrophenyl-N-methylhydrazin



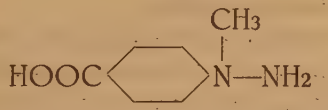
blieben vollkommen erfolglos. Das noch unbekannte Hydrazin wurde ebenfalls auf dem Wege über das Nitrosamin erhalten und in Form von gelbbraunen Nadeln [F = 70—72°] iſoliert. Nach dreiſtündigem Erhitzen der Chloroformlöſung auf etwa 70° erhielt ich neben etwas Öl die Komponenten wieder zurück, während bei dem Verſuch des Zuſammenſchmelzens lebhafte Zerſetzung eintrat und nach Aufarbeitung neben etwas unverändertem Keton deſſen Umlagerungsform [F = 164°] und ein nicht kryſtalliſierbares Öl als Zerſetzungsprodukt anfiel. Auch der Verſuch im geſchloſſenen Rohr in der Waſſerbadkanone zum Ziele zu gelangen brachte keinen Erfolg.

Als weiteres Hydrazin brachte ich nun das aſymmetriſche p-Nitrobenzyl-phenylhydrazin:



in Anwendung, das bereits von E. Schmidt [loc. cit.] zur Kondenſation benutzt wurde. Dieſer erhielt bei Verwendung von Benzoin, Anisylphenylketon und p-Bromacetophenon ſtets gelbrote Öle, die ſich nicht weiter verarbeiten ließen. Auch ich erhielt bei Benützung von Phenacyl-p-toluidin nach dreiſtündigem Erwärmen auf dem Waſſerbad [70°] ein dunkelrotes Öl, welches aber nach vielen Bemühungen doch kryſtallin erhalten werden konnte. Allerdings war auch in dieſem Falle nur eine Form erhältlich, die ſich durch Chloroform-Alkohol nicht zerlegen ließ. Derbe rotbraune Druſen F = 137,5°.

Nachdem ſich die Einführung einer para-ſtändigen Nitrogruppe in den Kern des Phenylhydrazins für die Kondenſationsfähigkeit als günſtig erwieſen hatte, verfolgte ich den Einfluß anderer negativer Subſtituenten. Zunächſt prüfte ich die Wirkung der Carboxylgruppe unter Verwendung der p-Methylhydrazino-benzoeſäure



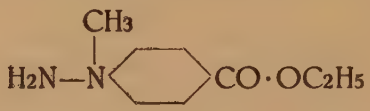
Sie iſt in der Literatur noch nicht beſchrieben und wurde von mir nach folgender Methode dargeſtellt. Methylierung von p-Aminobenzoeſäureſter nach Houben-Schott-müller[1]), Trennung des Monomethylproduktes vom Dimethylprodukt durch Nitroſierung und Reduktion des Nitrosamins nach Emil Fiſcher. Nach Zugabe konzentrierter Natronlauge erfolgte Verſeifung des Eſters [Praktiſcher Teil]. Auf dieſe Weiſe erhielt ich das Carbonſäurehydrazin in ſternchenförmig gruppierten, farbloſen Kryſtällchen, die nach mehrmaligem Umkryſtalliſieren aus Äthylalkohol bei 223—225° unter lebhafter Zerſetzung ſchmolzen. Die Ausbeute war gering.

Während das Carbonſäurehydrazin mit Phenacyl-p-toluidin in der Kälte auch bei Zugabe von Kondenſationsmitteln [Eiseſſig, alkoholiſche Salzſäure] nicht reagierte, konnte nach zweieinhalbſtündigem Erwärmen auf dem Waſſerbad neben dem größten Teil der Ausgangsmaterialien und den bekannten läſtigen Ölen nur ein Produkt erhalten werden, das aus farbloſen Kryſtällchen beſtand: F = 187°. Leider ergab ſich aber bei der Stickſtoffanalyſe ein um 0,9 % zu hoher Stickſtoffgehalt, der ſich auch nach mehrmaligem Umkryſtalliſieren nicht änderte. Wodurch dieſer Mißſtand bedingt war, konnte ich nicht feſtſtellen. Die Befürchtung, daß dem Hydrazon noch unveränderte p-Methyl-Hydrazinobenzoeſäure beigemengt ſei, erwies ſich als überflüſſig, da die angeſtellten Reduktionsverſuche mit ammoniakaliſcher Silberſalzlöſung und mit Fehlingſcher

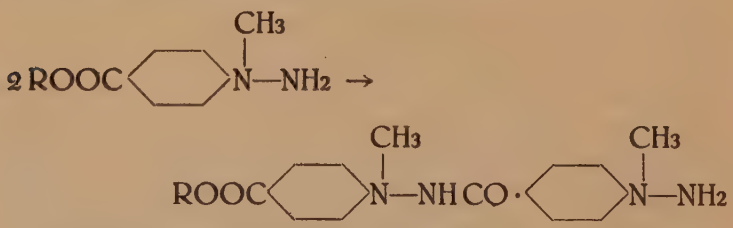
1) B. 42, 3739—3740.

Löſung negativ verliefen, d. h. gegen eine Beimiſchung von Hydrazin ſprachen. Die Ausbeute an Kondenſationsprodukt (15 %) war ſehr gering. Dreiſtündiges Erhitzen in der Waſſerbadkanone im Einſchlußrohr führten zu keinem Erfolg, da hier wieder Öl als Zerſetzungsprodukt des Ketons anfiel, aus dem durch Verreiben mit Äther etwas Hydrazin zurückgewonnen werden konnte.

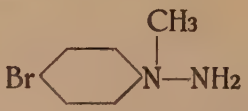
Ebenſo unbefriedigend wie die oben angeführten Kondenſation verlief die mit dem bisher noch nicht bekannten N-Methyl-hydrazino-p-benzoeſäureäthyleſter:



Es gelang mir lediglich einige Milligramm gelber feiner Nädelchen zu iſolieren, die zwiſchen 201 und 204° unter lebhafter Zerſetzung ſchmolzen. Eine Analyſe war wegen der minimalen Menge des Materials nicht möglich. Zudem deuteten die Zerſetzungserſcheinungen und der hohe Schmelzpunkt nicht auf das Vorhandenſein eines Hydrazons hin. Es wäre eher anzunehmen, daß hier zwei Moleküle des N-Methylhydrazino-carbonſäureeſters nach Art der Hydrazidbildung untereinander reagiert hätten:



Als nächſten Subſtituenten führte ich Brom in das Molekül ein. Auch das N-Methyl-Bromphenylhydrazin



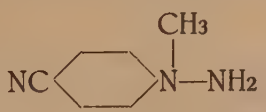
war in der Literatur nicht beſchrieben und wurde über das

N-Methyl-p-Bromanilin[1]) nach dem bisher beschriebenen Schema als dunkelrotes Öl gewonnen. Ein dreistündiges Erhitzen der Chloroformlösung des Bromhydrazins mit Phenacyl-p-toluidin hatte keinerlei Erfolg, ebenso führte ein 24 stündiges Stehen im verschlossenem Kolben nicht zum Ziel. Erst nach Zugabe von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure konnte ich das N-Methyl-p-Bromphenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins in Form von orangegelben Nädelchen (F = 158°) in guter Ausbeute neben etwas Öl (unverändertes Hydrazin) und Keton erhalten. Doch mußte ich auch hier mit nur einer Form vorlieb nehmen.

Versuche mit N-Methyl-Hydrazino-phenyl-sulfosäure

zeitigten ebenfalls nur eine einzige Form: Gelbbraune Nadeln F = 131,5°. Die Darstellung des Hydrazins erfolgte nach der Vorschrift von Pfülf[2]). Die Reaktion verlief äußerst langsam, wobei noch als erschwerender Umstand hinzu kam, daß die Hydrazinosulfosäure in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Alkohol, Benzol und Dioxan sehr schwer löslich war. So mußte mit einer Suspension des Hydrazins gearbeitet werden. Das lange Erwärmen (bis zu 7 Stunden) auf dem Wasserbad konnte nach den bisherigen Erfahrungen dem Phenacyl-p-toluidin nicht zuträglich sein, weshalb auch große Mengen eines Zersetzungsproduktes auftraten.

Wesentlich günstiger im Bezug auf Kondensationsfähigkeit erwies sich das N-Methyl-p-Hydrazinobenzinotril



Dasselbe war noch nicht bekannt und wurde von mir aus

1) A. 338, 125.
2) A. 239, 219.

aus dem p-Aminobenzonitril erhalten. Das salzsaure Salz (F = 187 °; Zersetzung) konnte mit dem Phenacyl-p-toluidin bereits in der Kälte in Reaktion gebracht werden, wobei sich schon nach kurzem Stehen feine ockergelbe Nädelchen (F = 226,5 °) aus der Reaktionsflüssigkeit ausschieden. Eine zweite Form konnte nicht isoliert werden, ebenso war eine Zerlegung des Hydrazons nicht möglich.

Leider waren meine Versuche, das N-Methyl-p-rhodanphenylhydrazin

darzustellen nicht von Erfolg begleitet. Nach der Reduktion des Nitrosamins konnte ich in der ätherischen Lösung das Hydrazin jedesmal kurze Zeit mittels ammoniakalischer Silbersalzlösung nachweisen. Nach einhalbstündigem Stehen blieben jedoch die Reduktionserscheinungen bereits aus und nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers resultierte ein schwarzes schmieriges Produkt, das trotz vieler Versuche nicht in reiner, kristallisierter Form erhalten werden konnte. Allem Anschein nach hatte man es hier mit einem äußerst luftempfindlichen Körper zu tun. So mußten weitere Versuche mit diesem Hydrazin als aussichtslos aufgegeben werden.

Die angeführten Untersuchungen zeigen, daß für Kondensationen wie für die Gewinnung isomerer Hydrazone die Aussichten bei Verwendung von N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin am günstigsten sind. Aus diesen Gründen wandte ich mich zum Schluß meiner Arbeiten wieder diesem Hydrazin zu und kondensierte es der Reihe nach mit m-Nitroacetophenon, Desoxybenzoin, Benzoin, Anilidobenzoin und m-Nitrophenacyl-p-toluidin. Wie aus dem praktischen Teil näher ersichtlich, erfolgten die Kondensationen bei Zugabe von Kondensationsmitteln teils bereits in der Kälte, teils nach mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbad. Beim Anilidobenzoin konnte ich zwei Isomere isolieren, die sich im Gegensatz zu den bisher

erhaltenen Hydrazonen dieſer Reihe beim Schmelzen zerſetzten:

h-Form: F = 139,5°
n-Form: F = 120°.

Das Zerſetzungsprodukt kryſtalliſierte aus Alkohol in feinen gelbbraunen Nadeln und wies einen Schmelzpunkt bei 100° auf. Der Stickſtoffgehalt betrug 9,7%. Bei der Zerſetzung war Geruch nach nitroſen Gaſen zu bemerken. Eine Molekulargewichtsbeſtimmung nach Raſt ergab für den Körper ein Molekulargewicht von 114,6 gegenüber dem Molekulargewicht des Hydrazons von 436. Es mußte alſo eine tiefgründige Veränderung des Hydrazons eingetreten ſein. Von einer genauen Unterſuchung des Zerſetzungsvorganges wurde im Rahmen dieſer Arbeit abgeſehen.

Auch die Anwendung von m-Nitrophenacyl-p-toluidin ergab zwei Formen:

h-Form: F = 166°
n-Form: F = 148°.

Die Bemühungen die entſprechenden Racemate zu erhalten ſcheiterten in beiden Fällen.

Geſamtergebnis.

Aus den angeführten Verſuchsmaterial kann nunmehr zuſammenfaſſend gefolgert werden:

1. Die Einführung negativer Subſtituenten in das Molekül des Hydrazins iſt für die Kondenſationsfähigkeit mit Ketonen günſtig. Eine Ausnahme machen hierbei die Carbonſäure- und Carbonſäureeſtergruppe. Die Verwendung der Sulfogruppe mußte wegen der ungünſtigen Löſungsverhältniſſe ebenfalls ausſcheiden. Am beſten hat ſich die Nitrogruppe erwieſen, die ſich in Paraſtellung befindet. Im Hinblick auf die Gewinnung von Iſomeren iſt das ſekundäre aſymmetriſche p-Nitrophenyl-N-Methyl-Hydrazin den übrigen vorzuziehen, da bei anderen Kombinationen das Auftreten iſomerer Hydrazone nicht beobachtet werden konnte.

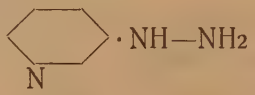
2. Racematbildung war nur in einem einzigen Fall feſtzuſtellen, nämlich bei dem p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins. Anilidobenzoin und m-Nitrophenacyl-p-toluidin hingegen lieferten nur die normalen beiden Stereoiſomeren.

Praktiſcher Teil.

A. Verwendung primärer Hydrazine.

1. Verſuche zur Darſtellung des m-Pyridylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

Die Gewinnung des Hydrazins



erfolgte nach Angaben von Binz[1]) über das 3-Aminopyridin, das nach Diazotierung der Reduktion mittels Zinnchlorür unterworfen wird. Beim Freimachen der Baſe aus dem Zinndoppelſalz empfiehlt es ſich mit einer ſehr konzentrierten Lauge zu arbeiten, da die beträchtliche Waſſerlöslichkeit des freien Hydrazins ſonſt einen ſtarken Ätherverbrauch verurſacht. Aus dem ätheriſchen Auszug wurde das Hydrazin als ſalzſaures Salz gefällt: weiße Nadeln, die über 200° erhitzt, langſam verkohlten.

a) Anwendung des ſalzſauren Salzes.

α) 0,84 g ſalzſaures m-Pyridylhydrazin und die entſprechende Menge Natriumacetat wurden in etwa 15 ccm Äthylalkohol umgeſetzt. Zu dem erhaltenen Filtrat gab ich die ebenfalls kalte Löſung von 1 g Phenacyl-p-toluidin (25% Überſchuß an Hydrazin). Sowohl 24 ſtündiges Stehen, wie 3 ſtündiges nachträgliches Erwärmen auf dem Waſſerbad (40—50°) führten zu keinem Erfolg. Nach Abkühlung

1) B 68, I 320.

wurde mit Waſſer bis zur beginnenden Trübung verſetzt, wobei ſich gelbe Nadeln ausſchieden, die ſich als unverändertes Keton erwieſen (F = 134°). Weiterer Waſſerzuſatz lieferte rote Öle, die nach längerem Stehen ſich immer dunkler färbten und intenſiven Iſonitrilgeruch annahmen.

β) Anſatz wie oben. Nach achtſtündigem Erwärmen auf dem Waſſerbad auf 50° wurde noch 12 Stunden verſchloſſen im Dunkeln ſtehen gelaſſen. Nach teilweiſem Verdunſten des Alkohols beginnen ſich gelbe Kryſtalle abzuſcheiden (F = 132—150°). Eine Unterſuchung mit der Lupe zeigte, daß ein Gemenge von zwei verſchiedenen Körpern vorlag. Durch die Behandlung mit warmen Äthylalkohol konnte eine Trennung herbeigeführt werden. Die als ſchwerer löslich zurückbleibenden Blättchen erwieſen ſich als Keton, während aus dem Filtrat hellgelbe Nädelchen anfielen: F = 167° unter Rotfärbung. Dieſelben waren, nach der Analyſe zu ſchließen, das bereits im theoretiſchen Teil erwähnte Umlagerungsprodukt des Ketons.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

3,046 mgr Sbſt. : 0,165 ccm N (16,5°, 742 mm)
$C_{15}H_{15}NO$ ber. N = 6,22%, gef. N = 6,18%.

Nach weiterem Waſſerzuſatz zur Kondenſationsflüſſigkeit ſchied ſich ein dunkelrotes Öl ab, das ich durch verreiben mit Alkohol teilweiſe kryſtallin erhielt und auf dieſe Weiſe noch mehr von dem Umwandlungsprodukt iſolieren konnte.

b) Anwendung der freien Baſe.

3 g m-Pyridylhydrazin wurden in 20 ccm Chloroform gelöſt und zuſammen mit einer Löſung von 7 g Phenacyl-p-toluidin in Chloroform ſechs Stunden lang auf dem Waſſerbad auf etwa 50° erhitzt. Ergebnis: Das Keton konnte neben Öl wieder zurückgewonnen werden.

c) Zuſammenſchmelzen der Komponenten.

0,5 g ſalzſaures m-Pyridylhydrazin und 0,6 g Phenacyl-p-toluidin wurden feinſt pulverſiert und gemiſcht. Die Miſchung brachte ich in ein Reagenzglas, das in einem Schwefelſäurebad erhitzt wurde. Bei 120—125° begann ſie

zu ſchmelzen. Nachdem die Waſſerabſcheidung beendet war, wurde mit Chloroform behandelt, wobei etwa 0,2 g ſalzſaures Hydrazin als unlöslich zurückblieben. Nach längerer Zeit ſchieden ſich gelbe Nädelchen ab, doch war die Ausbeute ſo gering, daß eine Analyſe nicht möglich war. Der Schmelzpunkt lag bei 165° und wie ein Miſchſchmelzpunkt ergab, lag auch hier das bereits erwähnte Umlagerungsprodukt des Ketons vor. Aus der Mutterlauge fiel weiterhin Öl an.

2. Darſtellung des p-Nitrophenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

Da die geringe Löslichkeit des Hydrazins in Alkohol viel Löſungsmittel erfordert hätte, wurde bei dieſen Verſuchen Dioxan in Anwendung gebracht.

α) 1,25 g p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 1,65 g Phenacyl-p-toluidin in der nötigen Menge Dioxan gelöſt und 3 Stunden auf Siedetemperatur (ca 100°) erhitzt. Schon während des Erwärmens ſchieden ſich hellrote Kriſtalle ab. Über Nacht hatten ſich weiterhin rote Nadeln (0,2 g) aus der Löſung abgeſchieden. Das Produkt war ſowohl in Dioxan, als auch in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther nahezu unlöslich. Dagegen ließ es ſich aus heißem Pyridin nach Zugabe von 1/3 Volumen Alkohol in roten verfilzten Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag ungewöhnlich hoch bei 273° (h-Form).

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

2,287 mgr Sbſt. 0,325 ccm N (19°, 730 mm)

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ ber. N = 15,56% gef. N = 15,7%.

Aus der Mutterlauge kriſtalliſierte auf Waſſerzuſatz unverändertes Hydrazin und Keton neben Öl aus.

β) 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 0,67 g Phenacyl-p-toluidin gemiſcht und im Reagenzglas zwei Stunden im ſiedendem Waſſerbad erhitzt. Es trat allmählich Rotfärbung ein. Bei Behandlung mit Chloroform blieb das unter α erhaltene Hydrazon zurück. Die Löſung wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol verſetzt, worauf nach einiger Zeit ein harziges Produkt anfiel. Unter dem Mikroſkop betrachtet, erkannte man feine Kryſtällchen die von

Öltröpfchen umschlossen waren. Eine einwandfreie Trennung gelang beim Behandeln mit kaltem Benzol, wobei die Kryställe als unlöslich in Form gelber Nädelchen zurückblieben: F = 153° (n-Form).

Mikrostickstoffbestimmung:

3,028 mgr Sbst. 0,420 ccm N (21°, 734 mm)

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ ber. N = 15,56% gef. N = 15,26%.

Die Ausbeute an n- und h-Form betrug je 0,1 g (= 15%).

3. Darstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

0,62 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden mit 0,6 g Phenacyl-p-toluidin im Schwefelsäurebad bei 131° zusammengeschmolzen. Durch Behandlung mit Chloroform wurde von unverändertem Hydrazin getrennt und nach Zugabe von Alkohol kryställisierte ein gelbbrauner Körper in feinen Nadeln aus. Derselbe zeigte gute Löslichkeit in Chloroform, während er in Alkohol schwerer löslich war. Durch Umkryställisation aus einem Chloroform-Alkoholgemisch erhielt ich ihn in gelbbraunen Nadeln F = 187°. Er erwies sich als die n-Form.

Mikrostickstoffbestimmung:

2,238 mgr Sbst. 0,352 ccm N (20°, 730 mm)

$C_{21}H_{19}N_5O_4$ ber. N = 17,29% gef. N = 17,2%.

Die Ausbeute betrug 20%.

Gleichzeitig wurde ein Versuch angesetzt, wobei das Gemisch 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Die Masse sinterte dabei zu einem schwarzen Produkt zusammen. Nach dem Behandeln mit Chloroform-alkohol erhielt ich braune derbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkryställisieren aus heißem Alkohol bei 203° schmolzen. Es lag hier, wie die Mikrostickstoffbestimmung ergab, die h-Form des Hydrazons vor.

Mikrostickstoffbestimmung:

2,434 mg Sbst. 0,379 ccm N (20°, 735 mm)

$C_{21}H_{19}N_5O_4$ ber. N = 17,29% gef. N = 1722%.

Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde das Chloroform ent-

fernt und vorſichtig mit Waſſer verſetzt. Dabei fiel neben Oel ein kryſtalliner Körper an. Durch 5—6 maliges Umkriſtalliſieren aus Chloroformalkohol konnte ich denſelben in mäßiger Reinheit erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwiſchen 156 und 160°. Eine Analyſe war wegen der geringen Menge nicht möglich, doch konnte ich auf Grund eines Miſchſchmelzpunktes feſtſtellen, daß hier das umgelagerte Keton vorlag.

B. Verwendung ſekundärer Hydrazine.

1. Darſtellung des N-Methyl-p-Nitrophenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des N-Methyl-p-nitrophenylhydrazins.

Methylierung von p-Nitranilin[1]).

Nitroso-p-Nitromethylanilin[2]).

5 g p-Nitrophenyl-N-Methylnitrosamin (F = 104°) wurden in 100 ccm Alkohol unter Erwärmung gelöſt. Beim Abkühlen ſich etwa wieder ausſcheidendes Nitrosamin wurde mittels Chloroform in Löſung gebracht. Darauf wurde mit 20—30 ccm konzentriertem Ammoniak verſetzt und unter Waſſerkühlung mit dem Einleiten des Schwefelwaſſerſtoffes begonnen. Das Einleiten geſchah in langſamer Blaſenfolge (pro Sekunde 1 Blaſe) und wurde, da für die Beendigung der Reaktion kein entſcheidendes Kriterium vorhanden war, nach 2½ Stunden unterbrochen. Von etwa ausgeſchiedenem Schwefel wurde abfiltriert und das Chloroform im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Nach reſtloſem Entfernen des Chloroforms verſetzte ich die Löſung vorſichtig mit Waſſer bis zur beginnenden Trübung und ließ über Nacht ſtehen. Die hierbei ausgeſchiedenen rotbraunen mattglänzenden Druſen wurden abgeſaugt und das Filtrat weiter mit Waſſer verſetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die vereinigten Kryſtalliſationen wurden nun, um ſie vom beigemengten Schwefel zu befreien, wie folgt behandelt: Ich löſte das Rohprodukt

1) Ullmann, A 327, 113.
2) Ullmann, A 327, 113.

(etwa 3 g) in heißem 60%igem Aethylalkohol und ließ erkalten. Dabei ſchied ſich der Schwefel in langen Nadeln ab, die entfernt wurden. Durch Eindampfen der alkoholiſchen Flüſſigkeit fiel das Hydrazin an. Dieſe Operation mußte, um ein völlig ſchwefelfreies Hydrazin zu erhalten, des öfteren wiederholt werden.

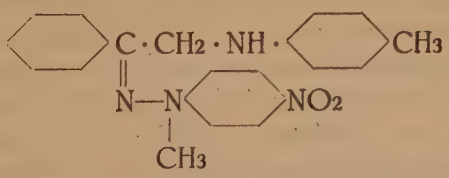
Bei nicht exakter Einhaltung der niederen Temperatur beim Behandeln mit Schwefelwaſſerſtoff wandelte ſich ein Teil des Nitrosamins in das Amin um[1]). Um hier eine befriedigende Trennung zu erreichen, löſte ich das Gemiſch in warmem Benzol und fügte etwa die gleiche Menge Petroläther zu. Nach längerem Stehen ſchied ſich das Amin zuerſt ab. Aus der Mutterlauge erhielt ich das Hydrazin durch Einengen. — Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte p-Nitrophenyl-N-Methylhydrazin ſtimmte mit dem von Ciuſa und Raſtelli[2]) auf anderem, aber umſtändlichem Wege hergeſtellten in ſeinen Eigenſchaften überein: gelbbraune Nädelchen mit violettem Schimmer. F = 158° (Ciuſa, Raſtelli: 156°). Die Ausbeute betrug 30% der Theorie.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

1,604 mg Sbſt. 0,359 ccm N (26,5°, 740 mm)
$C_7H_9N_3O_2$ ber. N = 25,15% gef. N = 24,76%

b) Kondenſationsverſuche.

Zur Darſtellung des Phenacyl-p-toluidin-nitrophenylmethylhydrazons



wurden 0,5 gr N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin und 0,5 gr Phenacyl-p-toluidin in der eben nötigen Menge kaltem Chloroform gelöſt und 24 Stunden gut verſchloſſen im Dunkeln ſtehen gelaſſen. Anſchließend ließ ich das Löſungs-

1) J. Pinnow, B. 31, III, 2928.
2) Gaz. chim. ital. 52, II, 127.

mittel auf etwa die Hälfte abdunſten und verſetzte mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol. Sofort ſetzte Kryſtalliſation ein. Die abgeſchiedenen gelben Nadeln wurden abgeſaugt (F = 114—125°) und die Mutterlauge, nachdem alles Chloroform entfernt war, vorſichtig bis zur beginnenden Trübung mit Waſſer verſetzt. Die angefallenen gelben Nadeln waren mit den obigen identiſch. Wie aus dem Schmelzpunkt erſichtlich, war das Produkt nicht einheitlich. Ein fraktioniertes Kryſtalliſieren aus Äthylalkohol, wie aus Benzol-Petroläther erwies ſich für die Trennung als erfolglos. Erſt das Behandeln mit heißem Ligroin führte zum gewünſchten Ziel. Als unlöslich blieben feine verfilzte, gelbe Nädelchen zurück F = 137°. Leider war die Ausbeute ſo gering, daß weder ein Umkryſtalliſieren noch eine Analyſe in Frage kam. Aus dem heißen Filtrat ſchieden ſich beim Erkalten lange gelbe Nadeln aus: F = 115—116°, die auch nach nochmaliger Reinigung mittels Alkohol den Schmelzpunkt nicht veränderten.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

4,346 mg Sbſt. 0,576 ccm (26,5°, 742 mm)

$C_{22}H_{22}N_4O_2$ ber. N = 14,98 % gef. N = 14,8 %

Es beſtand nun die Möglichkeit, daß der 137°-Körper ebenfalls ein Hydrazon darſtellte. Aus dieſem Grunde mußte ich verſuchen, denſelben in beſſerer Ausbeute zu erlangen. Zu dieſem Zwecke wurde die Löſung von 1 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin und 1,05 gr Phenacyl-p-toluidin 3 Stunden lang auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. Wie im vorhergehenden Verſuch ließ ich das Chloroform auf die Hälfte abdunſten und verſetzte mit Alkohol. Schließlich erhielt ich ein aus Nadeln und Blättchen beſtehendes Gemiſch, das zwiſchen 112° und 145° ſchmolz. Die Ausbeute betrug etwa 1 g = 60 % der Theorie. Aus der Mutterlauge fiel durch weiteren Waſſerzuſatz das bekannte ſchmierige Öl als Zerſetzungsprodukt des Ketons an.

Das oben erhaltene Kryſtallgemiſch wurde nun zum Zwecke der Trennung mit heißem Ligroin behandelt. Aus der Löſung ſchied ſich das ſchon bekannte Hydrazon (F = 115°) in feinen hellgelben Blättchen ab. Der unlös-

liche Rückstand wurde in heißem Alkohol aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen kryſtalliſierten lange, matte, gelbbraune Nadeln (F = 164°), während aus dem Filtrat durch Waſſerzuſatz kleine gelbe verfilzte Nädelchen F = 137° erhalten wurden. Die gelbbraunen Nadeln (ungefähr 0,3 g) waren, wie ein Miſchſchmelzpunkt erwies, mit dem bereits des öfteren erwähnten Umlagerungsprodukt des Ketons identiſch. Von einer Analyſe wurde abgeſehen.

Die dritte Kryſtallform wurde zwecks Reinigung nochmals aus Alkohol umkryſtalliſiert, wobei der Schmelzpunkt auf 139° ſtieg, und dann einer Stickſtoffanalyſe unterzogen.

Stickſtoffbeſtimmung:

2,295 mg Sbſt. 0,316 ccm N (19°, 730 mm)

$C_{22}H_{22}N_4O_2$ ber. N = 14,98% gef. N = 15,46%

Darnach mußte hier die h-Form des Hydrazons vorliegen. Eigentümlicherweiſe war hier wie in den vorhergehenden Kondenſationsverſuchen die Ausbeute gegenüber der n-Form ſehr gering.

Um nun evtl. die racemiſche Form zu erhalten, wurden gleiche Teile der beiden Iſomeren in Benzol gelöſt und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther verſetzt. Nachdem über Nacht an einem kühlen Ort gut verſchloſſen ſtehen gelaſſen wurde, wurden die langen gelben Nadeln, die ſich an den Wandungen abgeſchieden hatten abgeſaugt und getrocknet: F = 152°.

War nun der obige Körper das Racemat, ſo mußte es gelingen ihn auch durch Kondenſation zu erhalten. Zu dieſem Zwecke wurden 0,2 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin und 0,2 g Aminoketon gepulvert, gemiſcht und wie in den früheren Verſuchen im Schwefelſäurebad zuſammengeſchmolzen. Bei 112° wurde das Gemiſch flüſſig und es begann die Waſſerabſcheidung. Die Temperatur wurde 15 Minuten lang konſtant gehalten, wobei die Schmelze ſich langſam rot färbte. Nach dem üblichen Behandeln mit Chloroform-Alkohol erhielt ich als erſtes Produkt lange gelbe derbe Nadeln, die aus Alkohol umkryſtalliſiert den Schmelzpunkt bei 150° zeigten. Aus der Mutterlauge erfolgte weitere Abſcheidung von gelben Kry-

ſtallen, die nach völliger Entfernung des Chloroforms abgeſaugt wurden (F = 112—140°). Mit dem Mikroſkop waren deutlich zwei Kryſtallarten zu erkennen: derbe Nadeln und feinere Nädelchen. Zur Durchführung der Trennung wurde das Gemiſch in heißem 96%igem Äthylalkohol gelöſt und von etwaigen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit. Beim Erkalten ſchieden ſich lange, prächtige, intenſiv gelb gefärbte Nadeln ab; aus der Mutterlauge erhielt ich durch Waſſerzuſatz ebenfalls gelbe, aber kleine verfilzte Nädelchen. Durch in eben angeführter Weise wiederholtes Umkryſtalliſieren erhielt ich ſchließlich die langen Nadeln im reinen Zuſtand: F = 150°, Dunkelfärbung. Der zweite Körper hatte auch nach dieſer Operation den noch ungenauen Schmelzpunkt 115—140°. Doch führte auch hier ein Weg zum Ziel. Bei Behandlung mit 60%igem Methanol blieb die n-Form als ſchwerer löslich zurück, während aus der Löſung, wenn auch in ganz verſchwindender Menge die h-Form anfiel. Die Ausbeute an Geſamtprodukt betrug annähernd 40% der Theorie; aus der Urmutterlauge konnte durch Waſſerzuſatz das ölige Zerſetzungsprodukt des Ketons feſtgeſtellt werden.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

7,112 mg Sbſt. 0,965 ccm N (24°, 742 mm)

$C_{22}H_{22}N_4O_2$ ber. N = 14,97% gef. N = 15,22%

Das Racemat wurde nun zwecks Zerlegung in einem Überſchuß von Chloroform gelöſt und mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol verſetzt. Nach langſamem Abdunſten des Chloroforms wurden zwei Kryſtallformen ſichtbar: ſchöne gelbe Nädelchen und mattgelbe feine Kriſtällchen. Durch mechaniſche Trennung konnte ich mittels Schmelzpunkt wenigſtens ungefähr die beiden Iſomeren erkennen. Damit durfte die Racematbildung des N-Methyl-p-nitrophenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins als eindeutig erwieſen angeſehen werden.

Ergebnis: Stereoiſomere: n-Form F = 115—116°
h-Form F = 139°
Racemat: F = 150°.

2. Darſtellung des N-Benzyl-p-nitrophenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des N-Benzyl-p-nitrophenylhydrazins.

Der präparative Gang war der gleiche wie bei der Methylverbindung.

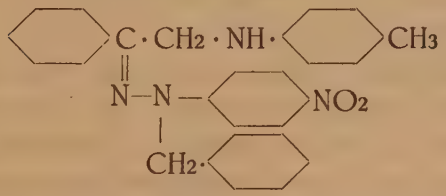
Das erhaltene Produkt ſtimmte im Schmelzpunkt (F = 121 °) und Reduktionserſcheinungen mit dem von Ciuſa und Raſtelli[1]) durchaus überein. Die Ausbeute betrug 30 % der Theorie.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

3,812 mg Sbſt. 0,575 ccm N (20 °, 740 mm)

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ ber. N = 17,28 % gef. N = 17,11 %

b) Kondenſationsverſuche.



Die Verſuche in der Kälte zu kondenſieren ſcheiterten, auch nach Zugabe von einigen Tropfen Eiseſſig oder alkoholiſcher Salzſäure. Es wurden in allen Fällen die Komponenten quantitativ zurückerhalten. Aus dieſem Grunde mußte die Verſuchsreihe durch Erwärmen auf dem Waſſerbad weitergeführt werden.

1 g N-Benzyl-p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 0,7 g Phenacyl-p-toluidin in Chloroform gelöſt und zwei Stunden lang auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde die Löſung mit Alkohol verſetzt und der Kryſtalliſation überlaſſen, wobei zwei Fraktionen feſtgeſtellt wurden:

1. intenſiv gelb gefärbte Blättchen mit daraufſitzenden braunen Druſen F = 110—130 °.
2. kleine gelbe quadratiſche Blättchen und braungelbe Nädelchen F = 94—100 °.

---

1) Gaz. chim. ital. 54, 72—78.

Zu 1. Die Trennung ließ ſich auf Grund der verſchiedenen Löslichkeit in heißem gewöhnlichen Alkohol erreichen. Durch öfteres Behandeln auf dieſe Weiſe gelang es ſchließlich die ſchwerer löslichen Druſen von den Blättchen zu trennen. Erſtere wurden aus Äthylalkohol umkryſtalliſiert und ſchmolzen konſtant bei 136°. Aus der Löſung kryſtalliſierten beim Erkalten und nachherigem Waſſerzuſatz glänzende Blättchen F = 116°. Dieſelben erſchienen durchaus einheitlich und änderten auch nach öfterem Umkryſtalliſieren ihren Schmelzpunkt nicht. Es war alſo naheliegend, hier mit verſchiedenen Formen der Hydrazone zu rechnen.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung: F = 136°

3,961 mg Sbſt. 0,433 ccm N (21°, 730 mm)
$C_{28}H_{26}N_4O_2$ ber. N = 12,44 % gef. N = 12,19 %.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung: F = 116°

3,340 mg Sbſt. 0,290 ccm N (21°, 734 mm)
$C_{28}H_{26}N_4O_2$ ber. N = 12,44 % gef. N = 9,7 %.

Nach den Analyſen zu ſchließen waren die Druſen das Hydrazon, während die einheitlich erſcheinenden Blättchen vermutlich noch ein Gemiſch aus Keton (6,2 % N) und Hydrazon (12,44 % N) darſtellten. Es mußte alſo ein Weg gefunden werden, dieſe beiden Komponenten zu trennen. Nach vielen Verſuchen zeigte ſich die Miſchung von Benzol und Petroläther als günſtig. Nach mehrtägigem Stehen hatten ſich im Kölbchen deutlich ſichtbar zwei verſchiedene Kryſtallformen abgeſchieden. Außer den gelben Blättchen erkannte ich noch dunkler gefärbte Säulchen. Nach Abgießen des Löſungsmittels wurde die Trennung mit Aethylalkohol verſucht. Die Säulchen blieben als ſchwerer löslich zurück und zeigten ſich identiſch mit dem bereits erwähnten Hydrazon (F = 136°). Aus der alkoholiſchen Löſung ſchieden ſich ſchließlich die Blättchen ab, die nochmals aus Chloroformalkohol umkryſtalliſiert ſich als Keton (F = 134°) erwieſen.

Zu 2. Das Gemiſch wurde genau wie unter 1 behandelt und führte ebenfalls zu Keton und Hydrazon.

Aus der Mutterlauge fiel auf Waſſerzuſatz Öl aus. Ausbeute an reinem Hydrazon betrug 35—40 % der Theorie.

Als weiterer Verſuch wurde eine Kondenſation durch Zuſammenſchmelzen angeſetzt. Dabei wurden 0,2 g Keton mit der entſprechenden Menge Hydrazin im Schwefelſäurebad bei 108 ° zuſammengeſchmolzen und etwa 15 Minuten auf der Temperatur gelaſſen. Es erfolgte deutliche Waſſerabſcheidung und Dunkelfärbung. Nach der bekannten Behandlungsweiſe gelangte ich ſo zu zwei Kryſtallformen: gelbe Blättchen und kleine gelbe Nadeln. Sie wurden durch öfteres Löſen in Äthylalkohol getrennt, wobei als ungelöſter Anteil hellgelbe winzige Nädelchen zurückblieben: F = 148 °. Aus der Löſung erhielt ich zwei Kryſtalliſationen: 1. hellgelbe glänzende Blättchen F = 109—123 °. 2. orangegelbe Nädelchen F = 123,5 °. Beim Behandeln der beiden Fraktionen mit Benzol-Petroläther, wie im vorigen Verſuch näher beſchrieben, erhielt ich das Hydrazon und das Keton. Die gelben Nädelchen (F = 148 °) erwieſen ſich, wie ſchon nach dem Schmelzpunkt zu erwarten war als p-Nitrophenyl-Benzylamin (F = 147 °).

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

4,5975 mgr Sbſt. 0,500 ccm N (21°, 740 mm)

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ ber. N = 12,28 % gef. N = 12,29 %.

Das Ergebnis der Verſuche war alſo ſtets nur eine Form des Hydrazons. Die Bemühungen dieſelbe durch Chloroform-Alkohol zu zerlegen oder durch Schmelzen in eine andere überzuführen verliefen ergebnislos, ſodaß man es hier ſtets mit der Bildung der ſtabilen h-Form zu tun hatte.

3. Darſtellung des m-Nitrophenyl-N-Methylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des N-Methyl-m-nitrophenylhydrazins.

8 g Nitrosamin [1]) wurden in Alkohol und etwas Chloroform gelöſt und mit überſchüſſigem Ammoniak verſetzt. Die Löſung wurde bei gewöhnlicher Temperatur (5—10 °) während zwei Stunden mit einem langſamen Schwefel-

1) B 19, 3250.

wasserstoffstrom gesättigt. Hierbei schieden sich aus der Lösung, die sich allmählich dunkel färbte, rotbraune Nadeln ab. Nach dem Abfiltrieren wurde das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgesaugt und dann die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fielen weiterhin rotbraune Nadeln an. Die Gesamtmenge wurde nun aus Alkohol umkristallisiert und ich erhielt so gelbbraune Nadeln: F = 70—72°. Um ein schwefelfreies Produkt zu erhalten, mußte die Umkrystallisation des öfteren wiederholt werden. Die Ausbeute an reinstem Produkt betrug 40%.

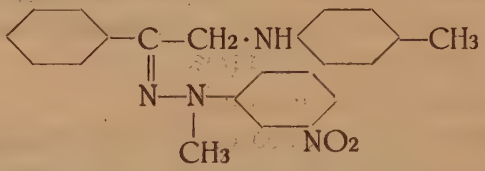
Mikrostickstoffbestimmung:

3,352 mg Sbst. 0,747 ccm N (21°, 738 mm)

$C_7H_9N_3O_2$ ber. N = 25,15% gef. N = 25,13%

b) Kondensationsversuche.

Zur Darstellung des Phenacyl-p-toluidin-m-nitrophenyl-N-Methylhydrazons



wurden 2 g Hydrazin in Chloroform mit der entsprechenden Menge Keton 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt (70°). Nachdem das Chloroform zur Hälfte abgelaufen war, wurde mit Alkohol versetzt, wobei sich große gelbe Blätter abschieden, die sich als unverändertes Keton erwiesen. Auch das Hydrazin wurde fast quantitativ zurückerhalten.

Auch der Versuch des Zusammenschmelzens verlief ergebnislos. 0,7 g Phenacyl-p-toluidin und 0,7 g N-Methyl-m-nitrophenylhydrazin wurden bei 130° im Schwefelsäurebad zusammengeschmolzen. Dabei trat lebhaft Zersetzung auf, während die Schmelze sich dunkel färbte. Nach Behandlung mit Chloroform-Alkohol schieden sich zuerst gelbe Nadeln ab, die sich als Umwandlungsprodukt des Ketons erwiesen (F = 164°).

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

6,964 mg Sbſt. 0,416 ccm N (21°, 732 mm)
$C_{15}H_{15}NO$ ber. N = 6,22% gef. 6,47%

Dann folgten braungelbe Blättchen, die ſich nach Umkryſtalliſieren als Keton herausſtellten (F = 134°). Aus der Mutterlauge fiel auf Waſſerzuſatz ein ſchmieriges rotes Öl an, das nicht mehr kryſtallin erhalten werden konnte. Vermutlich war es ein Zerſetzungsprodukt des Hydrazins. — Auch die Verſuche durch Zugabe von einigen Tropfen Eisseſſig oder alkoholiſcher Salzſäure Kondenſation herbeizuführen blieben erfolglos. Bei den Bemühungen durch fünfſtündiges Erhitzen in der Waſſerbadkanone Reaktion zwiſchen den Komponenten zu erzwingen, erhielt ich ſchließlich ein rotbraunes Öl, aus dem ein einheitliches Produkt nicht zu iſolieren war.

4. Darſtellung des N-Methyl-p-benzoeſäurehydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des Carbonſäurehydrazins.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich den p-Aminobenzoeſäure-äthyleſter, den ich nach Houben u. Schottmüller[1]) mit Dimethylſulfat in wäſſriger alkaliſcher Löſung methylierte. Die Trennung des Monomethyl-p-aminobenzoeſäureeſters vom Dimethyl-p-aminobenzoeſäureeſter erfolgte durch Nitroſierung. Das entſtandene Nitrosamin fiel in gelben derben Druſen an (F = 57°). Die Reduktion des Nitrosamins erfolgte nach Emil Fiſcher. Beim Abdampfen des Äthers erſchienen weiße Kryſtalle mit etwas dunklem Öl. Beide löſten ſich ſpielend im Waſſer, wobei alkaliſche Reaktion auftrat. Es hatte alſo im Laufe des Präparates eine Verſeifung des Eſters ſtattgefunden. Bei Zugabe von verdünnter Salzſäure zur wäſſrigen Löſung fielen weiße Kryſtalle in Sternchenform an, die aus Alkohol umkryſtalliſiert wurden und einen Schmelzpunkt bei 223—225° zeigten. Dabei wurde Zerſetzung beobachtet.

1) B. 42, 3739—3740.

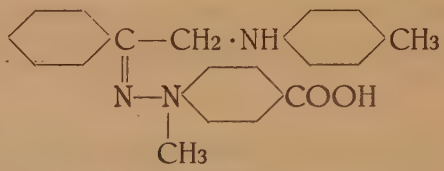
Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

3,060 mg Sbſt. 0,460 ccm N (21°, 727 mm)
$C_8H_{11}N_2O_2$ ber. N = 16,76 % gef. N = 16,7 %

Das Hydrazin zeigte Reduktionswirkungen gegenüber Fehling und ammoniakaliſcher Silberſalzlöſung. In Waſſer, Alkohol und Eiseſſig war es leicht löslich, weniger in Chloroform und Äther. Schwerlöslichkeit zeigte das Carbonſäurehydrazin gegenüber Benzol.

b) Kondenſationsverſuche.

Zur Darſtellung des N-Methyl-p-benzoeſäurehydrazons des Phenacyl-p-toluidins



wurden 1,25 g Hydrazin mit 1,4 g Keton in der nötigen Menge Chloroform gelöſt und 2½ Stunden auf dem Waſſerbad auf etwa 70° erwärmt. Beim Erkalten kryſtalliſierte ein Gemiſch von Keton und Hydrazin wieder aus, das ich leicht mechaniſch trennen konnte. Nach Zugabe von Alkohol erhielt ich nochmals unverändertes Keton zurück. Erſt nachdem alles Chloroform abgedampft war, erfolgte die Abſcheidung von farbloſen Kryſtällchen, die zwiſchen 175 und 178° unter lebhafter Zerſetzung ſchmolzen. Nach Umkryſtalliſieren aus Ätheralkohol ſtieg der Schmelzpunkt auf 187°. Leider ergab die Analyſe auch nach wiederholten Reinigungsverſuchen nie den gewünſchten Wert, ſondern zeigte in allen Fällen ein Zuviel um 0,9 %. Die Ausbeute an dieſem Produkt betrug etwa 15 %.

Mikroſtickſtoffbeſtimmungen:

I. 2,293 mg Sbſt. 0,250 ccm N (20°, 740 mm)
$C_{23}H_{24}N_3O_2$ ber. N = 11,23 % gef. N = 12,13 %

II. 3,325 mg Sbſt. 0,355 ccm N (20°, 740 mm)
$C_{23}H_{24}N_3O_2$ ber. N = 11,23 % gef. N = 12,11 %

Die Zugabe von Katalyſatoren zu den Kondenſations-

verſuchen, ſowie die Möglichkeit auf der Waſſerbadkanone zum Ziele zu kommen, blieben ohne Erfolg. Im erſten Fall erhielt ich die Komponenten wieder zurück, während im zweiten Falle nur ſchmierige Öle anfielen.

5. Verſuche zur Darſtellung des N-Methyl-p-benzoeſäure-äthyleſterhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des N-Methyl-p-hydrazinobenzoeſäureeſters.

Dieſelbe erfolgte wie unter 4a angegeben. Um eine Verſeifung des Eſters zu verhüten wurde jedoch nach erfolgter Reduktion des Nitrosamins nicht mit Lauge, ſondern mit konzentriertem Ammoniak weitergearbeitet. Die ammoniakaliſche Löſung wurde mit Äther kräftig durchgeſchüttelt und nach Trennung der beiden Schichten die ätheriſche Löſung nochmals mit reinem Waſſer behandelt, um Alkohol und Ammoniak daraus zu entfernen. Nach Abdampfen des Äthers erſchien ein öliger Rückſtand, der in eiskaltem Waſſer ſuspendiert wurde. Nach mehrſtündigem Stehen war das Öl kryſtallin geworden. Durch Umkryſtalliſation erhielt ich gelblich-weiße Nädelchen. Es empfiehlt ſich mit einer möglichſt verdünnten alkoholiſchen Löſung zu arbeiten, da ſonſt ſtets Öl anfällt. Das ſo erhaltene Rohprodukt F = 56° war ſehr gut aus Petroläther oder Leichtbenzin umzukryſtalliſieren. Aus erſterem erſchien es in ſchneeweißen Nadelbüſcheln, aus letzterem in langen feinen Nadeln. F = 66°.

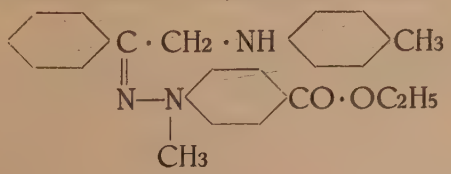
Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

2,657 mg Sbſt. 0,341 ccm N (20°, 735 mm)

$C_{10}H_{14}N_2O_2$ ber. N = 14,44 % gef. N = 14,46 %.

b) Kondenſationsverſuche.

Die Verſuche zur Darſtellung des Phenacyl-p-toluidin-N-Methyl-p-benzoeſäure-äthyleſterhydrazons



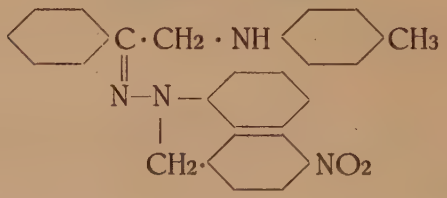
verliefen in der Kälte wie auf dem Waſſerbad auch nach Zugabe von Kondenſationsmitteln ergebnislos. Um evtl. doch zu einem Ergebnis zu kommen wurden 0,5 g Hydrazin mit 0,48 g Keton in Chloroform gelöſt und 2 Stunden auf der Waſſerbadkanone erhitzt. Dabei konnte ich drei Fraktionen feſtſtellen:

1. Feine gelbe Nädelchen F = 201—204 ° unter lebhafter Zerſetzung.
2. Hellgelbe Blättchen, an denen Öltröpfchen hingen. F = 128 °.
3. Durch Waſſerzuſatz aus der Mutterlauge: Dunkelrotes Öl mit Iſonitrilgeruch.

Zu 1. Ausbeute betrug nur einige Milligramm, weshalb keine Analyſe gemacht werden konnte. Wie im theoretiſchen Teil ſchon erwähnt, ſcheint es hier zur Hydrazidbildung gekommen zu ſein.

Zu 2. Gelöſt in Chloroform und mit Alkohol verſetzt. Daraus kryſtalliſierte reines Keton in ſchönen gelben Blättchen. Aus der Löſung ſchied ſich auf Waſſerzuſatz ein dunkelrotes Öl ab, das mit dem unter 3 als Zerſetzungsprodukt des Ketons identiſch war.

6. Darſtellung des p-Nitrobenzyl-phenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.



0,7 g ſalzſaures p-Nitrobenzyl-phenylhydrazin wurden mit 0,46 g Phenacyl-p-toluidin 3 Stunden lang in Chloroform auf dem Waſſerbad erwärmt (50 °). Dabei trat langſame Dunkelfärbung auf. Nach Zuſatz von Äthylalkohol erhielt ich bei langſamem Verdunſten des Chloroforms ein dunkelrotes Öl, das ich auf 2 Arten kryſtallin erhalten konnte:

1. Durch Verreiben mit absolutem Äther
2. Das Öl wurde in Eisessig gelöst, woraus auf Wasserzusatz rotbraune winzige Nädelchen anfielen.

Durch Umkrystallisation aus Chloroform-Alkohol resultierten schließlich winzige derbe rotbraune Drusen, die bei 137,5° unter geringer Zersetzung zu einem zähflüssigen Öl schmolzen.

Mikrostickstoffbestimmung:

6,371 mg Sbst. 0,715 ccm N (21°, 737 mm)
$C_{28}H_{26}N_4O_2$ ber. N = 12,44 % gef. N = 12,63 %.

Eine Zerlegung des Hydrazons gelang nicht.

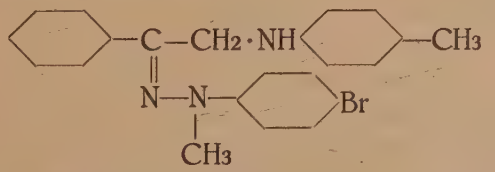
7. Darstellung des p-Bromphenyl-N-Methylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darstellung des N-Methyl-p-bromphenylhydrazins.

Aus dem p-Brom-N-Methylanilin[1]) wurde durch Nitrosieren das Nitrosamin, das sich als weißer Körper abschied (F = 74°), erhalten. Nach dem Reduktionsverfahren nach Emil Fischer erhielt ich das gewünschte Hydrazin in Form eines gelbrot gefärbten Öles. Dasselbe zeigte gegenüber ammoniakalischer Silbersalzlösung und gegenüber Fehlingscher Lösung lebhafte Reduktionswirkungen. Aus 15 g Nitrosamin erhielt ich 10 g Hydrazin.

b) Kondensationsversuch.

Zur Darstellung des p-Bromphenyl-N-Methylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins



wurden 1 g N-Methyl-p-bromphenylhydrazin und 0,9 g Phenacyl-p-toluidin in Chloroform gelöst und mit einem

1) A. 338, 125.

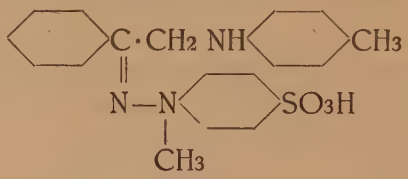
Tropfen alkoholiſcher Salzſäure verſetzt. Gleich zu Anfang ſchieden ſich hierbei gelbe Blättchen ab, die aus Chloroform-Alkohol umkryſtalliſiert, ſich als Keton erwieſen. Nach längerem Stehen fielen orangegelbe Nädelchen an. Aus Alkohol umkryſtalliſiert ſchmolzen dieſelben konſtant bei 158°. Nach völligem Verdunſten des Löſungsmittels reſultierte aus der Mutterlauge ſchließlich ein Öl, aus dem durch Verreiben mit Äther noch ein kryſtalliner Körper iſoliert werden konnte. Das zurückbleibende rote Öl erwies ſich, wie die Reduktionserſcheinungen zeigten, als Bromphenyl-N-Methylhydrazin, während das kryſtalline Produkt mit dem obigen identiſch war (F = 158°). Die Ausbeute an Hydrazon betrug 60 %.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

2,135 mg Sbſt. 0,202 ccm N (21°, 730 mm)
$C_{22}H_{22}N_3Br$ ber. N = 10,3 % gef. N = 10,55 %

Das Hydrazon erwies ſich dabei als die ſtabile Form.

8. Darſtellung des N-Methyl-p-ſulfoſäure-phenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.



1 g N-Methylphenyl-hydrazinoſulfoſäure[1]) wurden in der alkoholiſchen Löſung der entſprechenden Menge Keton ſuſpendiert und 7 Stunden lang auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. Dabei ging langſam ein Teil des Hydrazins in Löſung. Dieſelbe färbte ſich dunkelrot. Nach 7 Stunden wurde von noch nicht gelöſtem Hydrazin abfiltriert. Aus dem erkalteten Filtrat fielen auf vorſichtigem Waſſerzuſatz blaßgelb gefärbte Blättchen an, die zunächſt zwiſchen 124 und 127° ſchmolzen. Aus Äthylalkohol umkryſtalliſiert erwieſen ſie ſich als Keton (F = 134°). Aus der alkoholiſchen Mutterlauge fielen auf weiterem Waſſerzuſatz ſchmutzig-gelb

1) A. 239, 219.

gefärbte Flocken an, die wiederholt aus Alkohol umkryſtalliſiert wurden. Schließlich kam ich ſo zu zitronengelben glänzenden langen Nadeln F = 131,5 °.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

2,215 mg Sbſt. 0,198 ccm N (20 °, 734 mm)

$C_{22}H_{24}N_3O_3S$ ber. N = 10,24 % gef. N = 10,13 %.

Aus der Mutterlauge erhielt ich durch weiteren Waſſerzuſatz ein dunkelrotes Öl vermiſcht mit gelben Kryſtallen. Durch Behandlung mit Äthylalkohol gelang es die ſchwer löslichen Kryſtalle von dem Öl abzutrennen. Sie zeigten einen Schmelzpunkt bei 125 °, der jedoch nach wiederholtem Umkryſtalliſieren auf 131 ° ſtieg. Das dunkelrote Öl war das Zerſetzungsprodukt des Ketons. Eine Spaltung des Hydrazons gelang nicht.

9. Darſtellung des N-Methyl-p-Cyan-Phenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins.

a) Darſtellung des N-Methyl-p-Cyan-Phenylhydrazins.

p-Nitranilin wurde nach Sandmeyer[1]) in das 4-Nitrobenzonitril übergeführt und dasſelbe durch Reduktion in das 4-Aminobenzonitril umgewandelt[2]). Dasſelbe wurde mit der nötigen Menge Dimethylſulfat behandelt. Zu dieſem Zwecke erhitzte ich das Dimethylſulfat in einem Kölbchen auf dem ſiedenden Waſſerbad und gab das Aminobenzonitril unter kräftigem Umſchütteln in kleinen Portionen zu. Nach dem Erkalten wurde mit Eiswaſſer verdünnt und unter guter Kühlung nitrosiert. Das Nitrosamin war in Äthylalkohol leicht löslich und kryſtalliſierte daraus in gelben Nadeln (F = 125 °) unter lebhafter Zerſetzung. Eine geringe Löslichkeit zeigte ſich auch gegenüber Waſſer.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

4,200 mg Sbſt. 0,972 ccm N (21 °, 737 mm)

$C_8H_7N_3O$ ber. N = 26,09 % gef. N = 26,06 %.

Das Nitrosamin wurde nun der Fiſcherſchen Reduktion unterworfen. Da das iſolierte Hydrazin keine Kryſtalliſationstendenz zeigte, ſondern ſtets in voluminöſen Flocken

1) B 18, 1492.

2) Am. Soc. 25, 481.

anfiel, wurde es in das salzsaure Salz übergeführt. Dasselbe war entgegen den bisherigen Erfahrungen über die Löslichkeit der Salze sekundärer Hydrazine [1]) selbst in warmem Chloroform äußerst schwer löslich. Durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol erhielt ich farblose Nädelchen, die bei 187° unter Zersetzung schmolzen.

Mikrostickstoffbestimmung:

3,530 mg Sbst. 0,705 ccm N (21°, 739 mm)
$C_8H_{10}N_3Cl$ ber. N = 22,95 % gef. N = 22,55 %.

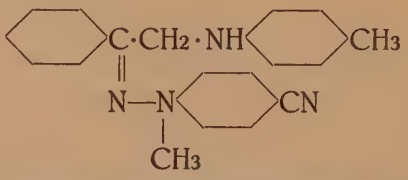
Über das Wesen der Zersetzung des Hydrazins gab eine Analyse Aufschluß. Aus dem salzsauren N-Methyl-p-cyanphenylhydrazin hatte sich das N-Methyl-p-Cyananilin gebildet.

Mikrostickstoffbestimmung:

3,940 mg Sbst. 0,745 ccm N (21°, 737 mm)
$C_8H_8N_2$ ber. N = 21,21 % gef. N = 21,29 %

b) Kondensationsversuche.

Zur Darstellung des N-Methyl-p-Cyanphenylhydrazons des Phenacyl-p-toluidins



wurden 1 g salzsaures Hydrazinobenzonitril in der nötigen Menge Äthylalkohol gelöst. Dazu gab ich die berechnete Menge Phenacyl-p-toluidin, gelöst in Chloroform. Nun wurde 12 Stunden lang verschlossen im Dunkeln stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte bereits eine Abscheidung von feinen ockergelben Nädelchen stattgefunden. Dieselben wurden von der Reaktionsflüssigkeit abgetrennt und zeigten bei 208° Schmelzen unter deutlichem Rotfärben. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, war der Schmelzpunkt auf 226,5° angestiegen.

1) Lang, Dissertation Erlangen 1927.

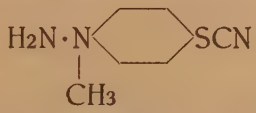
Mikrostickstoffbestimmung:

3,360 mg Sbst. 0,466 ccm N (21°, 739 mm)

$C_{23}H_{22}N_4$ ber. N = 15,82% gef. N = 15,65%

Aus der Mutterlauge konnte durch Abdampfen des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur noch mehr von diesem Körper erhalten werden. Doch war er gegen Schluß der Ausfällung, besonders, als mit Wasserzugabe nachgeholfen wurde, mit viel unverändertem Keton und Hydrazin vermengt. Die Trennung erfolgte aber verhältnismäßig leicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Komponenten im Chloroform. Das Hydrazon erwies sich als die stabile Form. Ausbeute 60%.

10. Versuch zur Darstellung des N-Methyl-p-Rhodanphenylhydrazins.



Zur Darstellung des Hydrazins wurde vom Rhodananilin ausgegangen, das aus Anilin, Natriumrhodanid und Brom in Essigsäure dargestellt wurde[1]). Die Methylierung erfolgte mittels Dimethylsulfat. Dasselbe wurde in einem kleinen Rundkölbchen auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und das Rhodananilin in kleinen Anteilen langsam und unter gutem Schütteln eingetragen. Das methylierte Produkt wurde nicht isoliert, sondern sofort nach Erkalten mit Eiswasser versetzt und unter guter Kühlung nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure mit Natriumnitrit nitrosiert. Das Nitrosamin wurde hierauf mittels Zinnchlorür und Salzsäure nach Emil Fischer der Reduktion unterworfen. In der ätherischen Lösung konnte ich, wie schon im theoretischen Teil erwähnt das N-Methyl-p-Rhodan-Phenylhydrazin auf Grund seiner Reduktionswirkung auf ammoniakalische Silbersalzlösung anfänglich stets deutlich nachweisen. Nach kurzem Stehen ließ aber die Reduktion bereits nach und innerhalb einer halben Stunde war sie gänzlich verloren gegangen. Nach Abdampfen des Äthers

1) Kaufmann, B 59, 187.

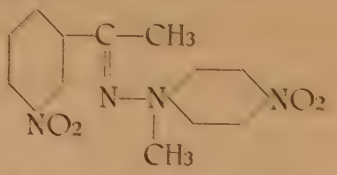
blieb jedesmal eine harzige ſchwarze Maſſe zurück, die ſich nicht mehr weiterverarbeiten ließ.

Weitere Kondenſationsverſuche mit N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin.

a) m-Nitroacetophenon.

m-Nitroacetophenon wurde durch Nitrieren von Acetophenon mit Salpeterſäure neben der o- und p-Verbindung erhalten [1]). Derbe ſchwach gelbgefärbte Prismen F = 80—81°.

Zur Darſtellung des m-Nitroacetophenon-N-Methyl-p-nitrophenylhydrazons



wurden 1 g Methyl-p-nitrophenylhydrazin und 1,2 g m-Nitroacetophenon in Chloroform gelöſt und nach Zugabe von 1 Tropfen alkoholiſcher Salzſäure 2 Tage lang verſchloſſen ſtehen gelaſſen. Während dieſer Zeit trat langſam Dunkelrotfärbung ein. Nach Zuſatz des gleichen Volumens Äthylalkohol ließ ich das Chloroform durch Schräglegen des Kolbens langſam ablaufen. Es wurden dabei zuerſt gelbbraune Nadeln iſoliert F = 150°, dann fiel ein Gemiſch von gelbbraunen Druſen und gelben Nadeln an. Das erſte Produkt wurde zwecks Reinigung in warmem Äthylalkohol gelöſt. Nach dem Erkalten ſchieden ſich ſchöne gelbbraune Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkryſtalliſieren bei 151° ſchmolzen. Durch Waſſerzuſatz konnte aus der alkoholiſchen Löſung jeweils noch davon gewonnen werden.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

6,502 mg Sbſt. 1,028 ccm N (21°, 738 mm)

$C_{15}H_{14}N_4O_4$ ber. N = 17,83% gef. N = 17,8%.

Das Gemiſch der zweiten Fraktion wurde ebenfalls mit warmem Äthylalkohol behandelt, wobei ſich beim

1) Camps Ar. 240, 1.

langsamen Abkühlen schöne gelbbraune Nadeln abschied (, die mit den oben analysierten übereinstimmten. Aus der alkoholischen Lösung kryställisierte auf Wasserzusatz unverändertes Keton.

Aus der alkoholischen Mutterlauge erhielt ich auf vorsichtigen Wasserzusatz hellgelb gefärbte Nädelchen, die roh bei 70° schmolzen. Durch wiederholtes fraktioniertes Lösen und Kryställisieren, konnte ich so neben dem leichter löslichen Keton ein gelbes Produkt erhalten, das zwischen 138° und 140° schmolz. Nach der Verbrennung zu schließen lag hier unverändertes Hydrazin mit etwas Hydrazon vermischt vor. Da die Menge sehr gering war, sah ich von weiteren Trennungsversuchen ab.

Mikrostickstoffbestimmung:

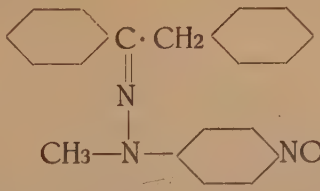
1,648 mg Sbst. 0,354 ccm N (21°, 738 mm)
für das Hydrazon berechnet N = 17,83%
für das Hydrazin berechnet N = 25,15%
Gefunden N = 24,2%

Die Ausbeute an stabiler Form betrug 65%.

b) Desoxybenzoin,

Phenylessigsäure wird mit Phosphortrichlorid in das Phenylessigsäurechlorid übergeführt und dieses nach der Friedel-Crafts'schen Methode mittels Benzol und Aluminiumchlorid in das Desoxybenzoin verwandelt [1]).

Zur Darstellung des Desoxybenzoin-N-Methyl-p-nitrophenylhydrazons



wurden 1 g Desoxybenzoin in der nötigen Menge Chloroform gelöst und mit einer Chloroformlösung von 1 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin vermischt. Als Katalysator wurde der Lösung 1 Tropfen Eisessig beigegeben und hier-

1) Org. Synth. Vol. XII. V. 16.

auf das Gemiſch während 24 Stunden ſich ſelbſt überlaſſen. Farbveränderung war während dieſer Zeit nicht zu beobachten. Hierauf wurde dem Reaktionsgemiſch das gleiche Volumen Alkohol zugefügt und durch Schräglegen des Kolbens das Chloroform langſam entfernt. Nach kurzer Zeit fielen gelbe Nadeln an, die abfiltriert wurden: F = 159—160°. Durch wiederholtes Umkryſtalliſieren aus Alkohol lag ſchließlich der Schmelzpunkt konſtant bei 166°.

Mikroſtickſtoffbeſtimmung:

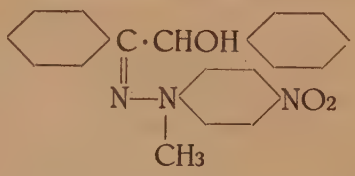
2,829 mg Sbſt. 0,300 ccm N (21°, 739 mm)

$C_{21}H_{19}N_3O_2$ ber. N = 12,2 % gef. N = 11,97 %

Aus der Mutterlauge erhielt ich durch vorſichtigen Waſſerzuſatz ein Gemenge aus Hydrazon, Hydrazin und Keton. Die Trennung des Hydrazons von den Ausgangsmaterialien gelang jedoch infolge ſeiner Schwerlöslichkeit in Alkohol verhältnismäßig leicht. Die Ausbeute an Hydrazon betrug 50 %.

c) Benzoin.

Um das Benzoin-N-Methyl-p-nitrophenylhydrazon



zu erhalten, wurden 1 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin mit der entſprechenden Menge Benzoin in Chloroform gelöſt und nach Zugabe von 1 Tropfen Eiseſſig einen Tag lang verſchloſſen im Dunkeln ſtehen gelaſſen. Die Reaktionsflüſſigkeit färbte ſich allmählich dunkel. Nach Verſetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol kryſtalliſierten nach kurzem Ablaufen des Chloroforms lange farbloſe Nadeln aus, die ſich nach dem Abſaugen als Benzoin erwieſen (F = 134°). Erſt nach weiterem Abdampfen des Chloroforms erhielt ich gelbe Nädelchen, die gegen Schluß noch mit Keton vermengt waren. Durch Behandlung mit Chloroform gelang es ſchließlich das ſchwerer lösliche Benzoin-

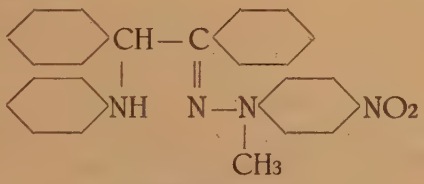
Methyl-p-nitrophenylhydrazon in Form von safrangelben Nadeln zu erhalten F = 107°.

Mikrostickstoffbestimmung:

4,932 mgr Sbst. 0,526 ccm N (24°, 739 mm)
$C_{21}H_{19}N_3O_3$ ber. N = 11,65% gef. N = 11,9%.

d) Anilidobenzoin[1]).

Die Darstellung des Anilidobenzoin-N-Methyl-p-nitrophenylhydrazons



erfolgte aus 1,5 g Anilidobenzoin und 1 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin in Chloroform. Nach Zugabe von 1 Tropfen alkoholischer Salzsäure trat sofort Dunkelfärbung auf, die sich im Laufe der Zeit immer mehr verstärkte. Nach eintägigem Stehen wurde mit Alkohol versetzt. Sofort erschienen lange gelbe Nadeln, die des öfteren aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt bei 166° aufwiesen. Eine angestellte Verbrennung ergab für den Körper einen Stickstoffgehalt von 15,9%, also um etwa 3% zuviel. Nach weiterem Ablauf des Chloroforms fielen blaßgelb gefärbte Nadeln an, die mit einem braunschwarzen harzigen Produkt verschmiert waren. Durch Lösen in Äthylalkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser konnte erreicht werden, daß das Öl in Lösung blieb.

Das so erhaltene Produkt zeigte einen rohen Schmelzpunkt zwischen 110 und 115°, wobei sehr lebhafte Zersetzung auftrat. Durch wiederholtes fraktioniertes Lösen und Krystallisieren gelang es mir daraus zwei Formen zu erhalten. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung krystallisierten bei längerem Stehen schön ausgebildete Rauten, die nur schwach gelb gefärbt waren. Durch Wasserzusatz fielen etwas stärker gefärbte Nadeln an. Die schwerer lösliche Form zeigte

1) J. p. Chem. 34, 2.

einen konstanten Schmelzpunkt bei 139,5°, während die leichter lösliche bei 120° schmolz. In beiden Fällen erfolgte bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur langsame Zersetzung.

Mikrostickstoffbestimmungen:

I. F = 139,5°
5,600 mg Sbst. 0,652 ccm N (28°, 732 mm)
$C_{27}H_{24}N_4O_2$ ber. N = 12,85% gef. N = 12,72%

II. F = 120°
4,218 mg Sbst. 0,492 ccm N (28°, 732 mm)
$C_{27}H_{24}N_4O_2$ ber. N = 12,85% gef. N = 12,74%.

Die Ausbeute an beiden Formen betrug 55%.

Aus der Mutterlauge der Kondensationsflüssigkeit erhielt ich bei Wasserzusatz ein schmieriges Produkt zurück, aus welchem ich durch Umkristallisation aus Äthylalkohol als erste Fällung Hydrazin erhielt. Erst dann fiel ein dunkelrotes Öl an, das das Zersetzungsprodukt des Ketons war. Meine Bemühungen aus den beiden Isomeren ein Racemat aufzubauen versagten. Aus Benzol-Petroläther kristallisierten die beiden Formen wieder nebeneinander aus. Ebenso lieferte ein Schmelzdiagramm bei dem Mischungsverhältnis 1 : 1 kein Maximum, wie das bei der Fähigkeit Racemate zu bilden hätte beobachtet werden müssen.

n-Form (120°)		h-Form (139,5°)		F
1	:	1	=	114,5°
3	:	2	=	117°
2	:	3	=	124°
2	:	4	=	130,5°

Die beiden Hydrazone zersetzten sich, wie schon erwähnt beim Schmelzen, wobei die Entwicklung nitroser Gase festgestellt wurde. Das Zersetzungsprodukt kristallisierte aus Ätheralkohol in feinen gelbbraunen Nadeln und schmolz bei 100°. Der Stickstoffgehalt betrug 9,7%.

Mikrostickstoffbestimmung:
1,945 mg Sbst. 0,172 ccm N (25°, 730 mm)
gef. N = 9,73%.

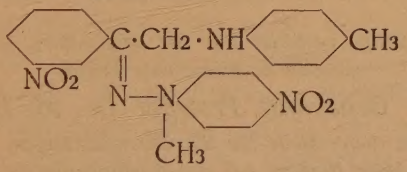
Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
Substanz: 1,061 mg Borneol: 6,934 mg
Schmelzpunktserniedrigung: 37,6°.
Molekulargewicht = 114,6.

e) m-Nitrophenacyl-p-toluidin.

Das m-Nitrophenyl-p-toluidin wurde analog dem Phenacyl-p-toluidin aus m-Nitrobromacetophenon [1] und p-Toluidin dargestellt. F = 150° unter Zersetzung.

Mikrostickstoffbestimmung:
3,976 mg Sbst. 0,362 ccm N (25°, 761 mm)
$C_{15}H_{14}N_2O_3$ ber. N = 10,37 % gef. N = 10,45 %.

Zur Gewinnung des m-Nitrophenacyl-p-toluidin-Methyl-p-Nitrophenylhydrazons



wurden 1,5 g m-Nitrophenacyl-p-toluidin und 1 g N-Methyl-p-nitrophenylhydrazin in Chloroform gelöst und mit 2 Tropfen einer 10 %igen alkoholischen Salzsäure versetzt. Das Gemisch wurde 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Daraufhin wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Nachdem ein Teil des Chloroforms abgelaufen war, schieden sich blaßgelbe derbe Nadeln ab, die aus heißem Alkohol öfters umkrystallisiert bei 166° schmolzen. Sobald das Chloroform nahezu verdampft war, fiel ein braunes leichtharziges Produkt an: F = 120—130°. Dasselbe war durch bloßes Umkrystallisieren nicht zu reinigen. Erst nach dreimaligem Kochen der alkoholischen Lösung mittels Tierkohle erschienen gelbe Nadeln, die ihren Schmelzpunkt bei 148° hatten.

Mikrostickstoffbestimmungen:
I. F = 166°
4,008 mg Sbst. 0,602 ccm N (24°, 738 mm)
$C_{22}H_{21}N_5O_4$ ber. N = 16,7 % gef. N = 16,8 %.

1) Evans, Brooks. am. Soc. 30, 306.

II. F = 148 °
3,365 mg Sbſt. 0,505 ccm N (24 °, 738 mm)
$C_{22}H_{21}N_5O_4$ ber. N = 16,7 % gef. N = 16,75 %.

Aus Mutterlauge erhielt ich nach Waſſerzuſatz neben wenig Keton und Hydrazin ein dunkelrotes Öl. Die Ausbeute an Hydrazon betrug 50 %. Die Racemiſierungsfähigkeit konnte durch Schmelzverſuche als nicht vorhanden feſtgeſtellt werden. Ebenſo kryſtalliſierten aus Benzol-Petroläther die Komponenten wieder aus.

Vorliegende Arbeit wurde im Inſtitut für angewandte Chemie Erlangen angefertigt.

Zum Schluſſe verbleibt mir die angenehme Aufgabe meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Profeſſor Dr. M. Buſch

auch an dieſer Stelle für die Unterſtützungen, die er mir in jeder Hinſicht bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen ergebenſten Dank auszuſprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 11. Dezember 1909 als Sohn des heutigen Reichsbahnoberinſpektors Georg Brecht und ſeiner Ehefrau Anna, geb. Fiſcher in Schnabelwaid (Bez.-Amt Pegnitz) geboren. Nach 4jährigem Beſuch der Volksſchule in Schwabach trat ich im Herbſt 1920 in die dortige Realſchule ein. Im März 1929 erhielt ich das Reifezeugnis der Oberrealſchule Hof/Saale. Nach einjähriger Praktikantenzeit in der Apotheke Ortenburg (Ndb.) bezog ich im Sommer 1930 als Student der Chemie die Univerſität Erlangen. Hier legte ich im März 1933 das erſte, im Oktober 1934 das zweite Verbandsexamen ab. Seit dieſer Zeit war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beſchäftigt. Im Sommerſemeſter 1933 ſtudierte ich in Wien.